

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-196744

(43)Date of publication of application : 03.08.1990

(51)Int.Cl.

C07C 35/37  
C07C 29/124  
// C07B 61/00

(21)Application number : 01-017253

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.1989

(72)Inventor : HONNA KOSAKU

## (54) PRODUCTION OF ADAMANTANETRIOLS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To readily obtain the subject compounds useful as an intermediate for high-performance synthetic lubricating oils, organic chemicals, etc., in high yield at a low cost using the readily available raw material by hydrolyzing tribromoadamantanes as the raw material in the presence of a tertiary amine compound.

CONSTITUTION: Tribromoadamantanes are hydrolyzed in the presence of a tertiary amine (especially preferably pyridines) to afford the objective compounds. The molar amount of water used in the hydrolysis is normally within the range of 10-90 times, preferably 20-80 times based on the tribromoadamantanes. The molar amount of the tertiary amine used is within the range of normally 10-60 times, preferably 20-50 times based on the tribromoadamantanes. The temperature in the hydrolytic reaction is normally within the range of 150-280° C, preferably 200-250° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-196744

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月3日

C 07 C 35/37

8827-4H

// C 07 B 29/124  
61/00

3 0 0

8827-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 アダマンタントリオール類の製造方法

⑯ 特 願 平1-17253

⑰ 出 願 平1(1989)1月26日

⑱ 発 明 者 本 名 幸 作 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内  
⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

9月 和 田 審

# 1. 発明の名称

アダマンタントリオール類の製造方法

# 2. 特許請求の範囲

1 第三級アミン化合物の存在下、トリプロモアダマンタン類を加水分解することを特徴とするアダマンタントリオール類の製造方法。

2 第三級アミン化合物が置換基を有しない又は有するピリジンである請求項1記載の製造方法。

# 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はアダマンタントリオール類の製造方法の改良に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、高性能合成潤滑油などとして有用なアダマンタントリエステル類やその他の有機薬品の間体などとして重要なアダマンタントリオール類を、容易にかつ安価に入手しうる原料を用いて、高収率で経済性よく製造するための方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、アダマンタントリオール類は、例えばエンジン油、ギヤ油、油圧作動油、真空ポンプ油、含浸軸受油、ガスタービン油などに用いられる高性能合成潤滑油として有用なアダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステルの原料として、あるいはその他の有機薬品の間体として重要な化合物であることが知られている。

このアダマンタントリオール類の製造方法としては、例えば(1)硫酸銀及び硫酸の共存下に、トリプロモアダマンタン類を加水分解する方法〔「ヘミッシュ・ベリヒテ(Chem. Ber.)」第93巻、第1366ページ(1960年)〕、(2)アダマンタンジオールを三酸化クロムを用いて酸化する方法などが試みられている。

しかしながら、(1)の方法においては、高価な硫酸銀を用いるため、製造コストが高くつくのを免れず、工業生産には適していないという欠点があるし、(2)の方法においても、収率が低い上に、三酸化クロムは比較的高価であるなどの欠点

を有している。

このように、アダマンタントリオール類を、容易にかつ安価に入手しうる原料を用いて、経済性よく製造する方法は、これまで見いだされていないのが実情である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、このような事情のもとで、容易にかつ安価に入手しうる原料を用いて、合成潤滑油やその他有機薬品の中間体などとして有用なアダマンタントリオール類を高収率で経済性よく製造するための方法を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、トリプロモアダマンタン類を第三級アミン化合物の存在下に加水分解することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、第三級アミン化合物の存在下、トリプロモアダマンタン類を加水分解する

例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が挙げられる。

これらのトリプロモアダマンタン類は、例えばアダマンタンを三臭化アルミニウム触媒などの存在下に、ブロム化することにより、容易に得ることができる。

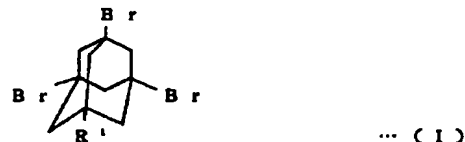
このようにして得られたトリプロモアダマンタン類には、通常不純物としてジプロモアダマンタン類やテトラプロモアダマンタン類などが含まれているが、これらの不純物の含有量は高純度（95～99%）のアダマンタントリオール類を得るためには、5重量%以下、好ましくは2重量%以下であることが望ましい。

本発明方法において用いられる第三級アミン化合物としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデセン-7（DBU）、ピリジン類などが挙げられるが、これらの中でピリジン類が特に好適である。また、これらの第三級アミン化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用い

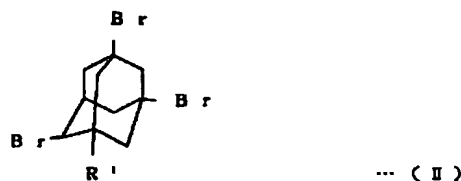
ことを特徴とするアダマンタントリオール類の製造方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法において、原料として用いられるトリプロモアダマンタン類としては、例えば一般式



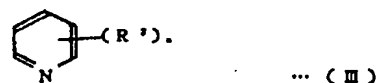
で表わされる1,3,5-トリプロモアダマンタン類や、一般式



で表わされる1,3,6-トリプロモアダマンタン類などが挙げられる。前記一般式(I)及び(II)におけるR'は水素原子又は反応を阻害しない置換基であり、この反応を阻害しない置換基としては、

てもよい。

前記ピリジン類としては、一般式



(式中のR'は反応を阻害しない置換基、例えばメチル基、エチル基などの低級アルキル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジ低級アルキル置換アミノ基などであり、nは0又は1～5の整数であって、nが2以上の場合にはR'は異なるものであってもよい)

で表わされる置換基を有しない又は有するピリジン類を挙げることができる。このようなピリジン類としては、例えばピリジン、α-ピコリン、β-ピコリン、γ-ピコリン、4-ジメチルアミノピリジンなどが挙げられる。

本発明方法においては、これらの第三級アミン化合物の存在下に、前記トリプロモアダマンタン類を加水分解するが、この際使用する水の量は、該トリプロモアダマンタン類に対し、通常10～

90倍モル、好ましくは20～80倍モルの範囲で選ばれる。この水の量が10倍モル未満では生成したアダマンタントリオール類が反応液中に溶解せず、スラリー系となるため、反応がスムーズに進行しにくいおそれがあるし、90倍モルを超えると該トリプロモアダマンタン類の濃度が低すぎて、反応速度が遅くなるので好ましくない。

一方、第三級アミン化合物の使用量は、該トリプロモアダマンタン類に対し、通常10～60倍モル、好ましくは20～50倍モルの範囲で選ばれる。この量が10倍モル未満では原料のトリプロモアダマンタン類が完全に溶解せず、不均一系となって反応がスムーズに進行しないおそれがあるし、60倍モルを超えると反応速度が遅くなる上、該第三級アミン化合物の回収量が多くなって、経済的に不利となる。

この加水分解反応における温度は、通常150～280℃、好ましくは200～250℃の範囲で選ばれる。この温度が150℃未満では反応速度が遅すぎて実用的でないし、280℃を超える

(式中のR'は前記と同じ意味をもつ)

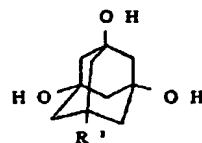
で表わされるアダマンタントリオール類が生成する。

この加水分解反応においては、通常副生物としてデヒドロアダマンタンジオール類、ジプロモアダマンタノール類、モノプロモアダマンタンジオール類などが生成するが、該デヒドロアダマンタンジオール類は酸性水溶液中で加温すれば容易に目的とするアダマンタントリオール類に変換することができる。また、該ジプロモアダマンタノール類及びモノプロモアダマンタンジオール類は、反応中間生成物であって、反応条件がマイルドな場合に増大するので、適当な反応条件を選ぶことにより、その量を減少させることができる。

次に、反応終了液の後処理の好適な方法の1例について説明すると、該反応終了液中の第三級アミン化合物の一部は、反応で生成した臭化水素と塩を形成しているのので、まず水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物を反応終了液に添加して、該第三級アミン化合物

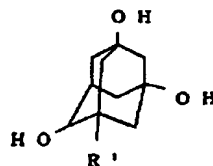
とタール化が多く生じるようになり好ましくない。反応圧力については特に制限はなく、通常自圧下で反応が行われる。また、反応時間は、水の使用量、第三級アミン化合物の種類や使用量、反応温度などによって左右され、一概に定めることができないが、通常0.5～20時間程度である。さらに、反応方式は回分式、半連続式、連続式のいずれであってもよい。

このようにして、前記一般式(I)又は(II)で表わされるトリプロモアダマンタン類から、それぞれ一般式



…(IV)

又は



…(V)

をすべて遊離の形にしたのち、この第三級アミン化合物及び水を蒸留除去する。次いで、蒸留残渣に濃度3～10重量%程度の希硫酸を加え、通常50～100℃の範囲の温度に加熱して、副生物のデヒドロアダマンタンジオール類の水処理を行ったのち、アルカリで中和を行い、次いで未反応のトリプロモアダマンタン類をろ過などの手段により回収する。次に、未反応のトリプロモアダマンタン類を回収した残渣中の水を留去させたのち、この残渣を低級アルコールなどの溶媒により抽出処理し、次いで該溶媒を留去することにより、所望のアダマンタントリオール類が結晶として得られる。前記回収された未反応トリプロモアダマンタン類は、そのまま加水分解工程にリサイクルすることができる。このリサイクル量は、通常仕込原料に対して、2～30重量%の割合である。

〔実施例〕

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

100mlの簡易型オートクレーブに、1,3,5-トリプロモアダマンタン ( $\text{AdBr}_3$ ) 5.0g (0.0134モル)、水18g (1モル) 及びビリジン49.2g (50ml)を仕込み、約2.0mmHgに減圧したのち、窒素ガスを導入した。この操作を再び繰り返して、オートクレーブ内の空気を窒素ガスで置換した。

内容物を攪拌しながら、250℃まで昇温したのち、この温度で5時間保持して加水分解反応を行った。次に、反応混合物を窒素まで冷却したのち、オートクレーブから取り出し、これにNaOH1.6g (0.0402モル)を添加して、ビリジン-HBr塩を復分解し、次いで、ビリジン及び水を蒸留除去し残渣を得た。このものの組成は、ガスクロマトグラフィー (FID-OV-101) による分析の結果、アダマンタン-1,3,5-トリオール [ $1,3,5-\text{Ad}(\text{OH})_3$ ] 41重量%、デヒドロアダマンタンジオール [ $\text{DHA}d(\text{OH})_2$ ] 類36重量%、モノプロモ

アダマンタンジオール [ $\text{Ad}(\text{OH})_2\text{Br}$ ] 10重量%、その他9重量%であった。

この残渣に、5重量%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200mlを加え、80℃に加温して0.5時間攪拌したのち、NaOHで中和して浮遊物をろ別し、次いでろ液をロータリーエバポレーターにかけ、水を留去させて乾固し、結晶混合物 [ $\text{Ad}(\text{OH})_3$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ] を得た。

次に、このようにして得られた結晶混合物に、エタノール50mlを加え、0.5時間かきまぜたのち、ろ過した。このエタノール抽出操作を3回行ったのち、抽出エタノール液をロータリーエバポレーターにかけて、エタノールを留去させて、乾固し、淡黄色結晶2.3gを得た。

この結晶をガスクロマトグラフィー (OV-101) により分析した結果、1,3,5- $\text{Ad}(\text{OH})_3$ を93重量%含有していた。なお、1,3,5- $\text{Ad}(\text{OH})_3$ の同定は、MS分析、 $^1\text{H-NMR}$ 分析、 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析により行った。これらの結果をまとめて第1表に示す。

比較例 1

ビリジンの代りに、第1表に示す量の  $\text{Ag}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ を用い、かつ水の使用量を8.5g、反応温度を100℃、反応時間を1時間とした以外は、実施例1と同様に実施した。その結果を第1表に示す。

(以下余白)

第 1 表

		実施例1	比較例1
仕込み量	$\text{AdBr}_3$ (g)	5.0	5.0
	水 (g)	18.0	8.5
	共存物質 (g)	ビリジン 49.2	$\text{Ag}-\text{SO}_4: 8.35$ $\text{H}_2\text{SO}_4: 45.8$
水/ $\text{AdBr}_3$ モル比		75	35
共存物質/ $\text{AdBr}_3$ モル比		46	$\text{Ag}^+/\text{AdBr}_3: 4$
反応条件	温度 (°C)	250	100
	時間 (hr)	5	1
$\text{AdBr}_3$ 転化率 (%)		94	99
選 択 率 (%)	1,3,5- $\text{Ad}(\text{OH})_3$	93	76
	$\text{DHA}d(\text{OH})_2$	1	-
	その他	6	23
$\text{Ad}(\text{OH})_3$ 収率 (%)		87	75

〔発明の効果〕

本発明方法によると、容易にかつ安価に入手しうる原料を用い、高収率で経済性よくアダマントントリオール類を製造することができる。本発明方法で得られるアダマントントリオール類は品質に優れており、例えば高性能合成潤滑油として有用なアダマントントリエステル類の原料やその他の有機薬品の中間体などとして好適に用いられる。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 久保田藤郎